



TITLE:

銅酸化物に光を当てる : 高温超伝導体の光学的性質(n) 【超伝導】 , 第42回 物性若手夏の学校(1997年度))

AUTHOR(S):

永崎, 洋

---

CITATION:

永崎, 洋. 銅酸化物に光を当てる : 高温超伝導体の光学的性質(n) 【超伝導】 , 第42回 物性若手夏の学校(1997年度)). 物性研究 1997, 69(3): 547-556

ISSUE DATE:

1997-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96221>

RIGHT:

## 銅酸化物に光を当てる

## --高温超伝導体の光学的性質--

永崎 洋

東京大学工学系研究科

## 1. はじめに

銅酸化物で高温超伝導が発見されて以来 10 年、その超伝導機構を解明するための研究は現在も精力的に行なわれている。その過程で我々が認識したのは、高温超伝導銅酸化物が、例えば低次元スピ系における量子揺らぎ、金属―絶縁体転移、あるいは強い電子相関等、固体物理における様々な問題を内包した非常に巾の広い研究対象であるということであった。高温超伝導の舞台となるのは銅と酸素からなる平面 ( $\text{CuO}_2$  面) である。(図 1(a)) 銅イオンの価数が 2 価のとき、電気的には  $\text{CuO}_2$  面は絶縁体である。 $\text{Cu}^{2+}$  イオンは  $3d^9$  電子配置をとるため、磁気的にはスピン量子数  $1/2$  の反強磁性 2 次元量子スピ系として振る舞う。正孔、もしくは電子が注入されると  $\text{CuO}_2$  面は金属的な振る舞いを示すようになり、超伝導が出現する。諸物性はキャリア濃度に敏感に依存し、物質によらず相図 (図 2) に示すようなユニバーサルな振る舞いを示す。

これらの特徴が銅酸化物における超伝導発現機構に本質的であろうとの認識のもと、その特徴(の一部)を備えた他の系に対する研究が現在盛んに行なわれている。本稿ではその一つとして、「1 次元  $\text{CuO}$  鎖(図 1(b))」や「 $\text{CuO}$  梯子(図 1 (c))」を取り上げ、我々がこれまで行ってきた研究結果を紹介する。1 次元量子スピ系は、その単純なモデルにもかかわらず様々な興味深い物性を示すことが期待されており、古くから刺激的な話題を絶え間なく提供している研究対象であるが、従来は純粋な理論的モデルと考えられていた。しかしながら、高温超伝導体研究の過程でなされてきた実験技術の進歩の結果、それらの理論的予言が実験的に検証されつつある。特に本稿では、低次元量子スピ系にドーピングされたキャリアの振る舞いが、「光」を当てる事によってどのように明らかになったかを紹介する。以下 2 章では研究の背景、3 章で対象物質の紹介、4 章と 5 章で「1 次元  $\text{CuO}$  鎖」、「 $\text{CuO}$  梯子」それぞれの系について述べて行く。

## 2. キャリアの注入された 1 次元量子スピ系で何が期待されるか

低次元量子スピ系は、統計物理、固体物理の研究対象として 1960 年代から精力的に研究が行なわれてきているが、1986 年の高温超伝導の発見と共に再びクローズアップされ、現在に至っている。この直接的な契機となったのは、1 次元電子系で起こることが予想されているスピン―電荷分離の概念を高温超伝導のメカニズムと関連付けた Anderson の提案であったと考えられる。[1] 1 次元電子系におけるスピン―電荷分離の概念は 1968 年、Lieb と Wu によって提唱され、現在その概念は確立されたものとなっている。[2] 彼らが示したのは、1 次元電子系の低エネルギー励起は、電荷  $e$  とスピン  $1/2$  をもつ準粒子によるものではなく、電子のもつスピンと電荷の自由度がそれぞれスピノン、ホロンと呼ばれる独立な素励起として振る舞うという事である。1 次元電子系では、電子の運動空間が一方方向にかぎられているため、互いに避け合う事ができず、電子間相互作用が電子の性質を根本的に変えてしまう。その結果、朝永―ラッティンジャー液体と呼ばれる非フェルミ

液体となり、このスピン-電荷分離が現れるのである。[3]

1次元系におけるスピン-電荷分離を直観的に説明すると以下ようになる。まず最初に電子が1次元的に並んでいる格子を考えよう。(図3(a)) 電子同士はクーロン斥力によって反発するので、電子1つ1つはお互いに離れあって同じ場所にはこない。この場合、電荷の自由度は凍結され、系は絶縁体となる。ここで、隣り合う電子のスピン間には反強磁性相互作用が働いているとする。次にこの状態から↓の電子を引き抜いて、正孔を作ったとしよう。(図3(b)) 正孔は格子点をいくつか飛び移る事が出来、金属となる。その結果、上向きスピンの電子と下向きスピンの電子に挟まれた正孔と、上向きスピンの電子対が現れる。(図3(c)) 上向きスピンの電子対はスピンの交換相互作用によって適当に移動する事ができる。(図3(d)) これらを粒子とみなし、前者をホロン、後者をスピノンと呼ぶ。スピンと電荷を兼ね備えた電子は、1次元系ではスピンを担うスピノンと電荷を担うホロンに分離する。本稿の第1のテーマは1次元系におけるスピン-電荷分離を光電子分光と言う実験手段を用いて実際に観測する事である。

本稿で取り上げるもう一つの系である梯子格子は、1990年代初頭から、高温超伝導体におけるスピンギャップの問題と関連付けられて、注目を集め始めた。銅酸化物高温超伝導体では、キャリアの注入量が小さいときに、超伝導転移温度よりも高温の常伝導相において、スピンの励起にギャップが生じる事がNMR[4]、中性子実験[5]等によって明らかにされ、それがスピンギャップ問題に注目が集まる契機となった。Dagottoらは、2本の $S=1/2$ 反強磁性ハイゼンベルグスピン鎖を横につないだスピン梯子でスピンギャップが生じるという予言を行なった。[6] さらに、Dagottoら[6]、およびRiceら[7]は、梯子系にキャリアがドーブされ金属状態になったときに、基底状態はスピンシングレット対の超伝導状態であろうという予言をおこなった。

上記の予言は直観的には以下のように考えられる。梯子をまず横木(rung)毎に分割してみる。(図4(a)) rungのスピン状態の固有関数は、2つのスピンが反平行に並んだスピン1重項と、2つのスピンが平行に並んだスピン3重項の2種類であり、それぞれ基底状態、励起状態に対応する。スピン梯子の基底状態はすべてのrungがスピン1重項を組んだ状態であり、スピンを反転させて $S=1$ の励起を作るには有限の交換相互作用エネルギーを必要とするため、磁気励起にギャップが存在するのである。

この基底状態にキャリアを注入した場合を考える。スピンはなるべく同一のrungで1重項を組もうとするため、注入された正孔もそれを邪魔しないようにペアを作ろうとするであろう。(図4(b)) 正孔対形成は、超伝導出現には必須のプロセスであるため、このペアは超伝導出現のためには有利に働くと期待される。一方、正孔対が梯子上に周期的に整列してCDW状態を現出する可能性もある。[8] 本稿の第2のテーマは、キャリアが注入されたスピン梯子系の電荷ダイナミクスを光学的手法から明らかにする事である。

### 3. 1次元構造を有する銅酸化物

銅酸化物における高温超伝導探索の途上で、様々な興味深い物質が発見され、あるいは再認識されてきている。本研究に適している代表的な1次元、スピン梯子系の結晶構造を図5に示す。

$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  及び  $\text{SrCuO}_2$  は、代表的な1次元銅酸化物である。 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  の構造は、典型的な高温

超伝導体（の母物質）である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の  $\text{CuO}_2$  面の面内酸素イオンを1次元的に取り除いたもので、 $\text{CuO}_4$  クラスタが頂点酸素を共有してつながった1次元構造を有している。 $\text{SrCuO}_2$  は、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  と同様の1次元構造を持つが、2本の  $\text{CuO}_2$  鎖が稜を共有して zigzag 鎖を構成している。zigzag 鎖間の相互作用は、 $\text{Cu-O-Cu}$  のボンド角が  $90^\circ$  であるために、 $\text{CuO}$  鎖内の相互作用に比べて小さく、実質的に2本の独立な  $\text{CuO}$  鎖として考える事ができる。

典型的な梯子物質である  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  は  $\text{Sr-Cu-O}$  3元系における高圧安定相の一つである。[9] zigzag 鎖が同一平面状に頂点を共有して  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  平面を構成している。磁氣的相互作用は  $\text{CuO}$  鎖方向と酸素を共有して結ばれている梯子の rung でもっとも強く、それに比べて zigzag 鎖間の相互作用は無視できるほど小さいと考えられる。そのためこの物質を2本足のスピン梯子系としてみなす事ができることが Azuma らによって指摘された。[11]

これらの銅酸化物は銅イオンの価数が+2であり、スピン量子数  $1/2$  をもつ。これらの系が理想的な  $S=1/2$  の系である事を帯磁率の結果から見てみよう。図6に、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  と  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  の帯磁率の温度依存性を示す。 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  では、帯磁率は温度とともに減少し、有限の切片を持つ温度依存性を示す。これは800Kまでの温度領域で隣接スピン間に反強磁性相互作用が働いている事を示している。 $S=1/2$  の1次元鎖についての理論計算との比較から、この系の交換相互作用定数  $J$  の値は約2200Kと見積もられる。[10] この値は現在知られている物質のうちでは最大である。また、この系のネール温度は約5Kであり、鎖間の相互作用が鎖内のそれに比べ3-4桁以下の値に抑えられている事がわかる。

これに対し、 $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  は0 Kで帯磁率が指数関数的に0になる振る舞いを示し、スピン励起にギャップが開いている事が分かる。この帯磁率の振る舞いから、スピンギャップの大きさは約420Kと見積もられている。[11]

一般的に、1次元Cu銅酸化物には、現在のところドーピングは困難である。ドーピング可能な梯子系として Hiroi らにより、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$  が高圧下で合成され、Sr置換により絶縁体-金属転移が起こることが示された。[12] しかし、超伝導転移は観測されておらず、また母体絶縁体  $\text{LaCuO}_{2.5}$  では反強磁性秩序が  $T_N=125\text{K}$  以下で観測されることから、「純粋な」梯子系ではないかもしれないとの疑問がもたれている[13]。

ここにきて注目を集めているのは  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  という化合物である。この物質は、二つの基本構造要素からなり、その一つは  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  と同じ二本脚梯子である。Cuの平均価数は2.25価であり、すでに正孔が注入されている。Srサイトは様々な元素置換が可能で、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  では、電気伝導は金属的になり、更に Uehara らにより、高圧下で超伝導転移( $T_c=12\text{K}$ )が観測された[14]。この物質の特徴は、上記の物質と違って、常圧下での合成が可能なこと、従って、高温超伝導体と同様TSFZ法による単結晶成長が可能なことである。また、もう一つの構成要素  $\text{CuO}_2$  鎖は charge reservoir として働き、Srサイトの置換効果によって鎖-梯子間の電荷移動が引き起こされ、梯子への正孔ドーピングが行われていると考えられている。

#### 4. 1次元酸化物におけるスピン-電荷分離 —— $\text{SrCuO}_2$ の角度分解型光電子分光

1次元 CuO 鎖を持つ銅酸化物は、2000K 以上に及ぶ鎖内の超交換相互作用を持つにもかかわらず、その反強磁性転移温度は 10K 以下に抑えられており、理想的な  $S=1/2$  の 1次元ハイゼンベルグ系としてみなすことができる。このような系にキャリアが注入された場合、理論的にはキャリアの電荷の自由度とスピンの自由度が分離し、それぞれホロン、スピノンと呼ばれる独立な素励起として振る舞うことが予想されている。この素励起を光電子分光と言う手法を用いて実験的にはじめて観測したというのが本節で述べる内容である。

固体にあるエネルギーを超える光が照射されると、電子が放出され、固体内部には正孔が生成される。(光電効果) 照射した光、放出された電子、生成された正孔の間にはエネルギー、運動量保存則が成り立つため、一定のエネルギーを持つ光が照射された下で、放出された電子のエネルギーと運動量を調べる事により、固体の中の正孔の分散が決定される。もし 1次元電子系で実際にスピナー電荷分離が起こっているのであれば、電荷励起とスピン励起に対応した 2本の分散が観測されるはずである。

光電子分光実験でスピナー電荷分離を観測するには、これらの励起のエネルギースケールが実験装置の分解能を上回る必要がある。電荷励起を記述するエネルギースケールはホッピングエネルギー  $t$ 、スピン励起のエネルギースケールは交換相互作用  $J$  である。1次元銅酸化物の交換相互作用は前述のように約 0.2eV である。これに対し、実験装置の進歩によって光電子分光測定 of エネルギー分解能は 70meV まで高められた。銅酸化物が桁外れに大きな交換相互作用を持つ事、結晶育成技術や光電子分光測定技術が進歩した事により、初めてスピナー電荷分離を観測する条件が整った。

図 7 に  $\text{SrCuO}_2$  の角度分解型光電子分光の実験結果を示す。[15] 頂点を第一ブリュアンゾーンの中心である  $0.5\pi$  に持ち、この点から  $\Gamma$  点 ( $k=0$ )、あるいは X 点 ( $k=\pi$ ) に向けてより深い結合エネルギー側に移動するバンドが存在しているのが見て取れる。さらに  $\Gamma$  点から  $0.5\pi$  に至る領域では、入射光の偏光方向を変化させると 2本のバンドが存在していることがわかる。この結果を分散関係として示したのが図 7 (b) である。

この実験結果はスピナー電荷分離に基づくシナリオと定性的、定量的に合致している。第 8 図に示すホロンとスピノンのバンド分散から、このことを説明する。ホロンのエネルギースケールは  $t$  であり、巾  $4t$  のバンドを形成する。一方、スピノンは巾  $\pi J$  のバンドを形成する。始状態ではホロンの数は 0 であり、スピノンは half-filled である。実験で観測された最低結合エネルギーに相当する  $0.5\pi$  の励起は、バンドの下端である  $k=\pi$  のホロンとフェルミ面上の  $k=3/2\pi$  のスピノンを作る事に対応している。励起するホロンを  $k=\pi$  に固定してスピノンを励起する過程が図 8 でスピノン分散として示された曲線である。同様に図 8 のホロン分散曲線はスピノンを  $k=3/2\pi$  に固定してホロンを励起する過程である。スピノン分散が  $k=\pi/2$  に対して非対称なのは、スピノンが half-filled のフェルミ面を持っているためである。実際の励起過程は任意のホロン-スピノン対に対しておきるので、図中の影の領域に渡って構造は観測されるはずである。実験はこれらの特徴をすべて満たしている。実験結果から  $t$ 、 $J$  の値がそれぞれ  $>0.3\text{eV}$ 、 $0.6\text{eV}$  と見積もられ、 $J$  の値は帯磁率から求められた  $J$  の値 ( $\sim 0.2\text{eV}$ ) から期待されるものとほぼ一致している。 $t$  の値に関しては、直接他の実験結果と比較する事は現在のところできないが、 $t/J=3$  という両パラメータの比は、銅酸化物の有効ハミルトニアンを計算する上で最も一般的に用いられている値である。

以上のことから、今回得られた実験結果は、定量的、定性的にも、1次元系特有のスピン-電荷状

態を実験的に明確にとらえたものと結論づける事ができよう。

## 5 ドープされたスピン梯子系のキャリアダイナミクス -- $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ における正孔ドーピング

前述の様に、2本足梯子構造を有する  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  は、Ca を置換する事により電気伝導は金属的になり、高圧下で超伝導転移( $T_c=12\text{K}$ )が観測される[14]。この物質は、常圧下での合成が可能であり、高温超伝導体と同様、異方的な物性測定が可能である。また、後述するように、本系の構成要素  $\text{CuO}_2$  鎖は charge reservoir として働き、電荷移動により、梯子への正孔ドーピングが可能となっている。本節では、主として光学測定の結果に基づき、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  が正孔ドーピングされた二本脚梯子系であり、ドーピングされた正孔が梯子系で対を組んでいるらしいということを示す。

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の電気抵抗が Ca 置換等によりどう変化するかを図 9 に示す。[17]  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  は半導体的であるが、Ca 置換とともに電気抵抗は減少し、単結晶が得られる限界の  $x=12$  では、梯子軸(c 軸)方向の電気伝導は 50K 以上では金属的となる。(図 10) 室温の電気抵抗率は約  $500 \mu\Omega \text{ cm}$  と、代表的な高温超伝導銅酸化物である  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の値とほぼ等しい値を取る。Ca イオンの価数は Sr イオンと同様 2+であり、直接には Ca 置換は正孔数の増大とは結びつかない。ここで考えられるのは Ca 置換によって、結晶構造を構成する 2 つのユニット、すなわち  $\text{CuO}_2$  鎖と  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  梯子の間での正孔の移動が Ca 置換によって引き起こされたという可能性である。 $\text{CuO}_2$  鎖は Cu-O 結合角  $90^\circ$  のネットワークであるのに対して、 $\text{Cu}_2\text{O}_3$  梯子は、高温超伝導  $\text{CuO}_2$  面と同じ  $180^\circ$  の Cu-O 結合でできている。従って、1次元(c 軸)方向のトランスファーストと超交換相互作用 J の大きさは、梯子の方が圧倒的に大きくなっている。従って今の場合、電気伝導性が上昇していることから電荷の移動が起こっているとすれば鎖→梯子の方向であろうと考えられる。

図 11 に示した光学測定の結果は、上記のシナリオの正当性の根拠を与える。[18] 本系の Ca 置換に伴う光学伝導度の変化は、2次元銅酸化物で見られている正孔注入による変化と非常に類似している。2次元系の場合、正孔が存在しない  $\text{CuO}_2$  面の電荷励起を特徴づけるのは約 2eV に観測される  $\text{Cu}3d$  軌道から  $\text{O}2p$  軌道への電荷移動励起である。キャリアが注入されると、その電荷移動励起のスペクトル強度は急激に低エネルギー側に移動する。Ca 置換によって引き起こされた  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の光学スペクトルの変化はまさしくその徴候を示しており、2次元系銅酸化物で起こっているキャリア注入のプロセスが本系でも起こっている事を強く示唆している。更に、そのエネルギースケールが2次元系と同じである事から、この光学伝導度に主として寄与しているのは明らかに高温超伝導  $\text{CuO}_2$  面と同じ  $180^\circ$  の Cu-O 結合をもつ  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  梯子である。低エネルギーにおけるスペクトル強度からは、梯子の正孔濃度を定量的に見積ることができ、Ca 組成  $x=10$  では、梯子に Cu 当り 0.2 の正孔がドーピングされていることがわかる。

梯子には 0.2 以上の正孔がドーピングされているにも拘らず、キャリアーは低温で局在してしまう。しかし、梯子方向(c 軸)の電気抵抗率は十分に低くなっており、高温では金属的な伝導が観測される。一方、垂直方向(a 軸)の電気抵抗率は 1~2 桁大きく、伝導は常に絶縁体的である。梯子に垂直な方向での電気伝導の絶縁性は、光学スペクトルで観測される擬ギャップの存在に起因している(図 12)。擬ギャップは、定性的にも定量的にも、高温超伝導体の面間方向(c 軸)で観測されるものと同

じである。このような著しい異方性は、梯子の電子状態が1次元であることを意味している。

以上の実験事実から、本系では梯子内にいる正孔は rung 端で対を形成していると考えられる。すなわち、

- (1) バンド計算は、ac 面内で異方的な2次元を予想している[19]。実際の電子状態はバンド計算の予想よりもはるかに1次元である。すなわち、キャリアーは梯子内に強く閉じ込められており、そのような閉じ込めは、理論的に示唆されているように、二つの正孔が一本の rung の端で一重項対を作っている場合に可能となる。[8]
- (2) 光学反射率に見られる擬ギャップの存在は、高温超伝導体の場合と同様に、'pre-formed' 対の形成を示唆している。すなわち、梯子方向は正孔が対を作ったまま電気伝導に寄与することが可能であるが、梯子間の電気伝導のためには一度対を壊す必要がある。そのため、a 軸方向の電気伝導には正孔対の乖離に対応する有限のエネルギーが必要となり、そのエネルギーに対応する擬ギャップが反射率で観測される。この擬ギャップのエネルギーは、磁気的にはスピンギャップに対応している筈である。

以上述べたように、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  は単結晶成長可能な物質で、正孔がドーピングされた2本足梯子の物性を模範的に示していると考えられる。しかも、Ca 置換等により、梯子の正孔濃度を制御することができる。また、理論の予言どおり、ドーピングされた正孔は梯子内で対を作っている可能性が高い。それでは、本系で超高压下において観測されている超伝導は、はたして理論の予言どおりに梯子内の対が凝縮したものであろうか。圧力下での電気抵抗の振舞をみると、圧力によって絶縁体-超伝導転移が誘起されていることがわかる。(図 13) これは、低次元系の特徴であるが、垂直方向(a 軸)の電気抵抗をみると、絶縁体-超伝導体(SI)転移は同時に1次元-2次元転移を伴っているように見える。事実、SI 転移近傍の「2次元」電気抵抗率 $(\rho_a \rho_c)^{1/2}$ は、およそ  $0.4 \text{ m}\Omega\text{cm}$  であり、ユニバーサルな2次元抵抗  $h/4e^2$  に近い。この結果を見ると、高压下で起きている超伝導は、今までの銅酸化物超伝導体と同様、2次元系の現象である可能性が高い。

## 6. おわりに

以上述べたように、そもそも高温超伝導を示す事で興味を持たれた銅酸化物であるが、実は1次元系の実験的研究にとっても非常に有望な研究対象である事が現在分かってきている。これは高温超伝導体研究の過程で、結晶育成技術、物性測定技術等の様々なノウハウが蓄積されてきた事に大きく起因する。特に1次元系は理論が整っており、実験家はその検証を強く求められている。銅酸化物を対象とした1次元量子スピン系の研究が更に進展する事を期待したい。

本文中で紹介した研究は東京大学工学系研究科内田研究室で、内田慎一教授、大学院学生の本山直樹、長船辰昭両氏と共同で行なわれたものです。また、光電子分光の実験結果は Stanford 大学 Z.-X. Shen group、東北大学前川研究室との共同研究です。Shen 教授、Dr. C.-Y. Kim 及び前川禎通、遠山貴巳両先生に深く感謝いたします。また、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の高压測定は青山学院大学秋光研究室、東京大学物性研究所毛利研究室との共同研究です。秋光純先生、永田貴志氏、上原政智氏、毛利信男先生、高橋博樹先生、村山千寿子氏に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Z. Zou and P. W. Anderson, Phys. Rev. B 37 (1988) 627.
- [2] E. H. Lieb and F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett. 20 (1968) 1447.
- [3] 例えば、斯波弘行:固体の電子論 (丸善、1996) .
- [4] H. Yasuoka, T. Imai, and T. Shimizu, *Strong Correlation and Superconductivity*, ed. H. Fukuyama, S. Maekawa, and A. P. Malozemoff (Springer-Verlag, New York, 1989).
- [5] J. Rossat-Mignot et al., Physica C 185, 86 (1991).
- [6] E. Dagotto, J. Riera, and D. J. Scalapino, Phys. Rev. B 45 (1992) 5744.
- [7] T. M. Rice, S. Gopalan and M. Siegrist, Europhys. Lett. 23 (1993) 445.
- [8] E. Dagotto and T. M. Rice, Science 271 (1996) 618.
- [9] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, and Y. Bando, J. Solid State Chem. 95 (1991) 230.
- [10] N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3212.
- [11] M. Azuma et al., Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 3463.
- [12] Z. Hiroi and M. Takano, Nature 377 (1995) 47.
- [13] R. Kadono et al., Phys. Rev. B 54 (1996) R9628.
- [14] M. Uehara et al., J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 2764.
- [15] C.-Y. Kim et al., Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 4054.
- [16] M. Matsuda and K. Katsumata, Phys. Rev. B 53 (1996) 12201.
- [17] N. Motoyama et al., Phys. Rev. B 55 (1997) 3386.
- [18] T. Osafune et al., Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1980.
- [19] A. Anisimov, private commun.
- [20] T. Nagata, unpublished.



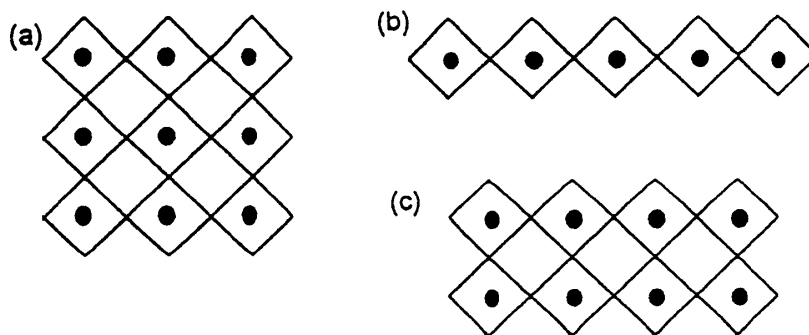


図1.  $\text{CuO}_2$ 平面(a)、 $\text{CuO}$ 鎖(b)、 $\text{Cu}_2\text{O}_3$ 梯子(c)

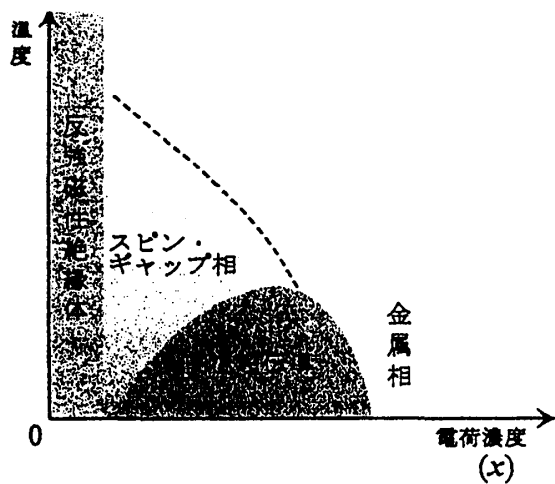


図2. 銅酸化物超伝導体の電子相図

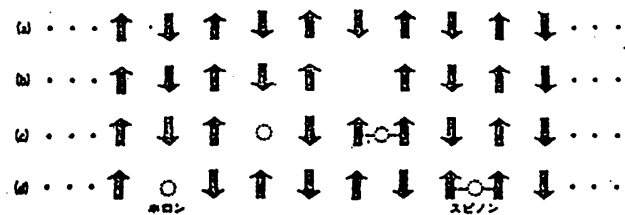


図3. 1次元系におけるスピン-電荷分離

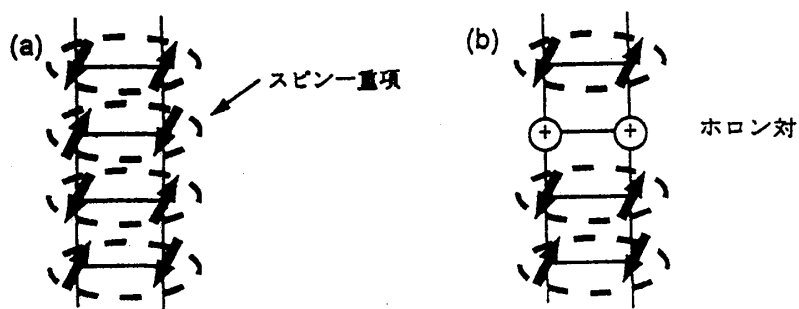


図4. スピン梯子系の電子状態

- (a) キャリアが入っていない状態  
(b) 正孔がドーピングされた状態

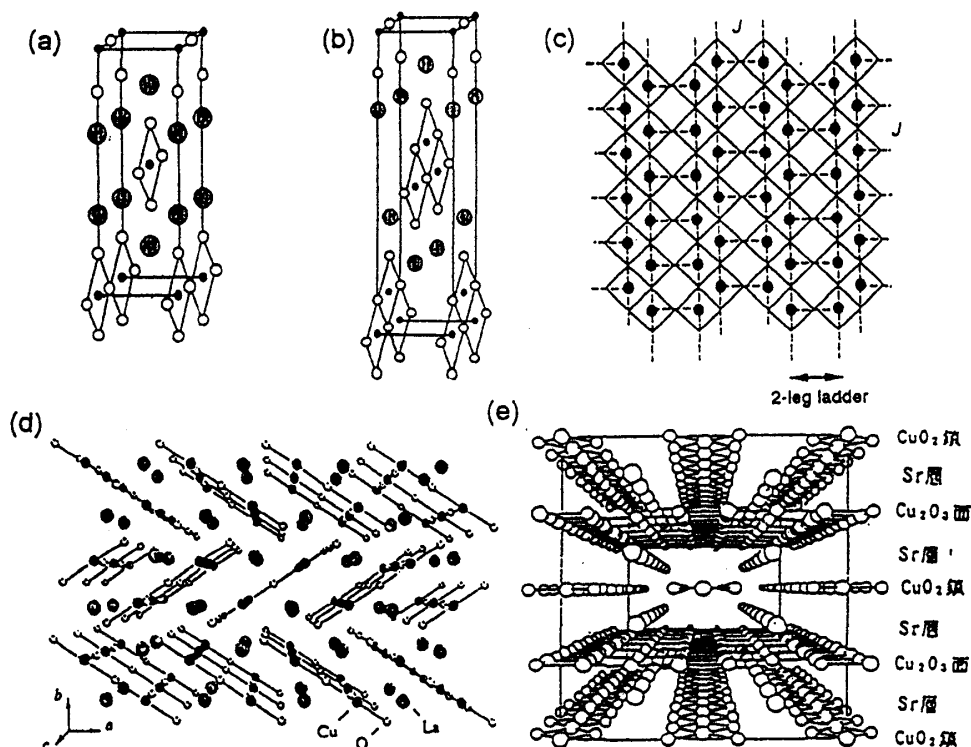


図5. 銅酸化物の結晶構造 (a) $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  (b) $\text{SrCuO}_2$  (c)  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  (文献[11]より転載)  
(d) $\text{LaCuO}_{2.5}$  (文献[12]より転載) (e)  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

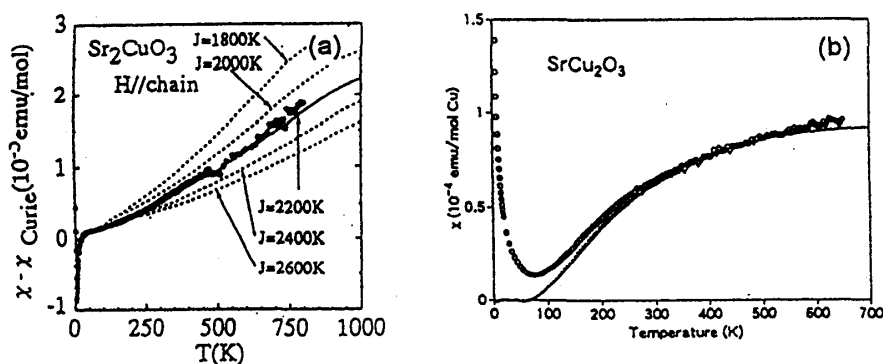


図6.  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ (a)と  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ (b)(文献[11]より転載)の帯磁率の温度依存性

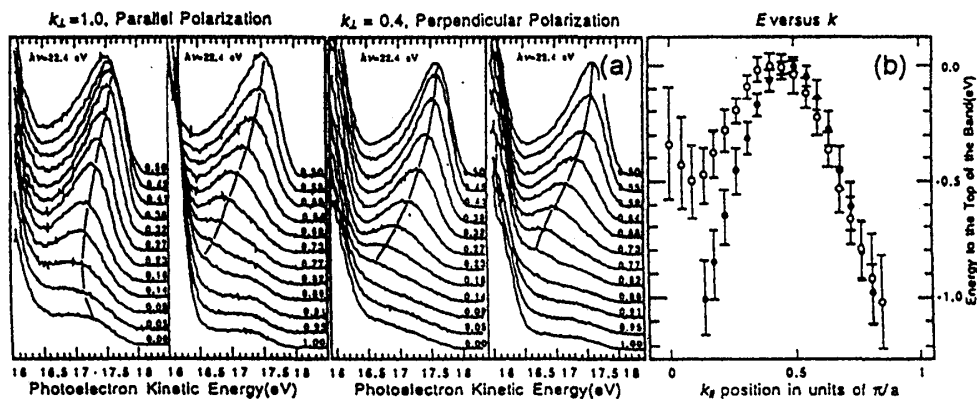


図7.  $\text{SrCuO}_2$ の角度分解型光電子分光の実験結果 (a)光電子スペクトル (b)実験から求められたバンド分散図

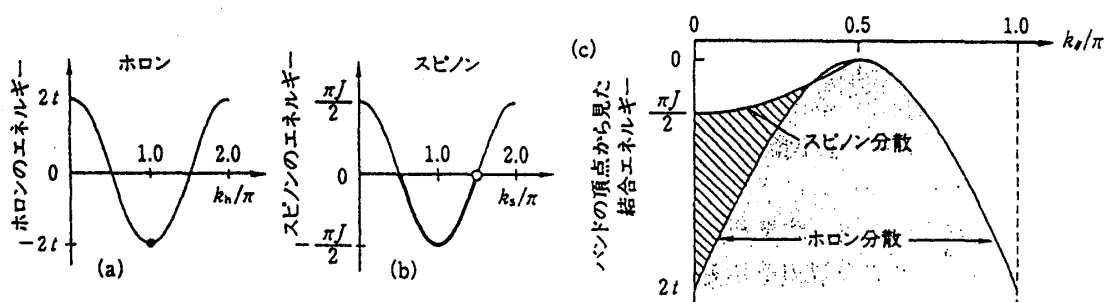


図 8. (a)ホロンと(b)スピノンのバンド分散図。(c)理論から予想される光電子スペクトルの分散

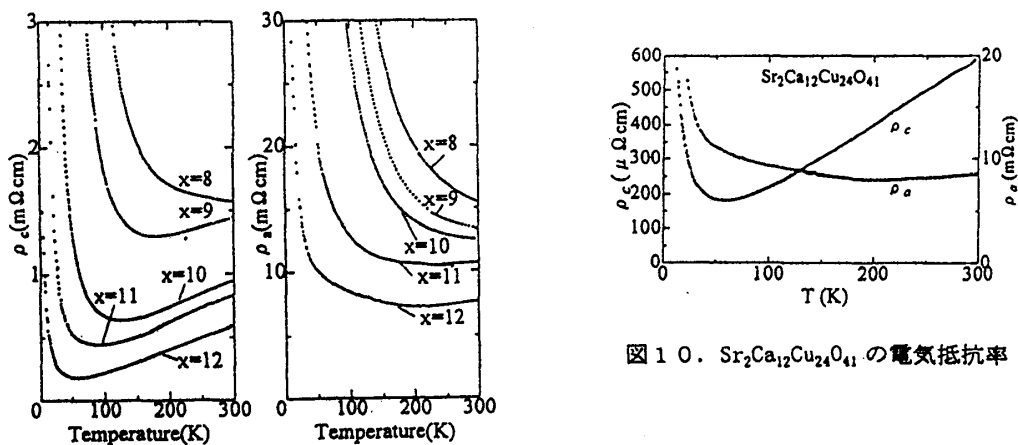


図 10.  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の電気抵抗率

図 9.  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の電気抵抗率

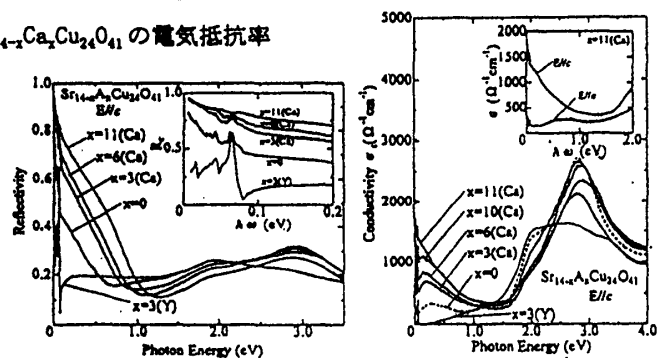


図 11.  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の c 軸偏光反射スペクトルと光学伝導度スペクトル

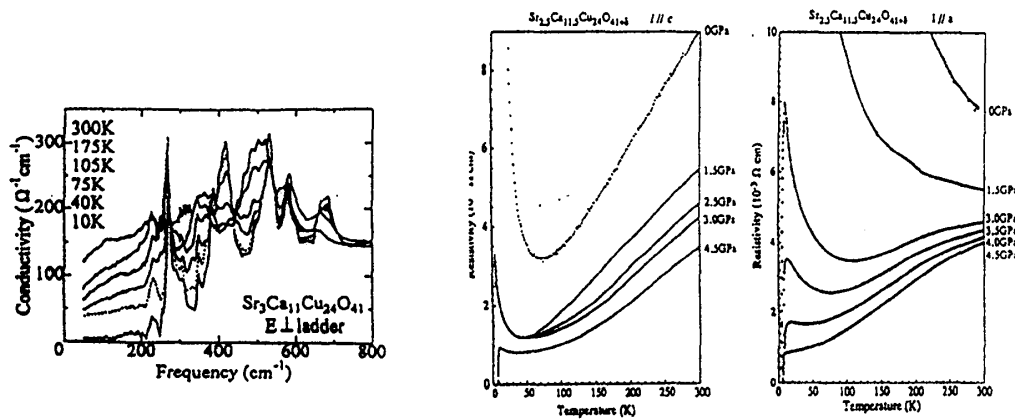


図 12.  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の c 軸光学伝導度スペクトルの温度変化 図 13.  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の圧力下の電気抵抗